

Rare earth coupling agent로 표면개질된 Oyster shell이 친환경 Bio-EPDM 발포체에 미치는 영향 연구

A Study on the Effect of Oyster Shell Surface Modified with Rare Earth Coupling Agent on Eco-Friendly Bio-EPDM Foam

*Corresponding author

Eun Young Park
(pey8054@kiflt.re.kr)

서은호, 임성욱, 박경순¹, 박은영*

한국신발피혁연구원, ¹(주)텍스밀

Eun Ho Seo, Lim Sung Wook, Kyung Soon Park¹, and Eun Young Park*

Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

¹TEXMILL Co., Ltd, R&D Center, Daegu, Korea

Received_October 27, 2021

Revised_November 09, 2021

Accepted_November 17, 2021

Abstract In this study, we investigated for Bio-EPDM foam with oyster shell surface modified earth coupling agent. Experiments were carried out to confirm the bio-EPDM/Oyster shell foam applying content of earth coupling agent. The cure characterization were evaluated by measuring the mooney viscosity and oscillating disc rheometer (ODR). Mechanical properties such as hardness, tensile strength, elongation at break and tear strength were measured, and changes of mechanical properties were also evaluated after immersion in NaCl solution. In addition degree of volume change was measured after immersing the Bio-EPDM foam in NaCl solution and the low-temperature permanent compression set was evaluated at 4°C. To evaluate the low-temperature characteristics of Bio-EPDM/Oyster shell, the glass transition temperature was measured using Differential Scanning Calorimeter (DSC). As a result as the content of the earth coupling agent increased up to 3phr, the crosslinking density and mooney viscosity increased, and the mechanical properties and low-temperature permanent compression set improved, but from 4phr, it was rather decreased. The change in the glass transition temperature was insignificant, and the foam cell appeared to be uniform when the earth coupling agent was applied.

Keywords *bio-EPDM, eco-friendly, marine suit, oyster shell, rare coupling agent, physical properties, cure characterization*

Textile Coloration and Finishing

TCF 33-4/2021-12/317-326

© 2021 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

최근 해양레저산업에 대한 관심이 급증하고 그에 따른 시장 규모가 커지면서 해양용 슈트(Marine suit)의 수요가 증가하고 있다. 해양용 슈트는 드라이 슈트(Dry suit), 웻 슈트(Wet suit), 다이빙 슈트 등 목적에 따라 다양한 용도로 착용된다¹⁾. 일반적으로 해양용 슈트는 네오프렌(Neoprene, CR)을 발포시킨 제품으로 사용하는데 석유기반으로 제조된 네오프렌 원료는

높은 단가와 제조 공정 시 발생하는 탄소로 인해 환경오염이 발생하는 문제점이 있다. 또한 네오프렌 가교시 사용되는 가교 촉진제인 ETU(Ethylene Thiourea)는 제품 성형후 잔류물이 피부병을 유발하는 것으로 알려져 있고 인체에 맞는 해양용 슈트에는 적합하지 않으며 네오프렌 소재를 대체하기위한 연구가 활발히 진행중이다²⁾.

네오프렌을 대체하는 소재로는 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer)이 있으며 EPDM은 주 사슬에 불포화 결합이 없고 내오존성 및 내후성이 양호하며 자동차의 웨더스트립, 전

선 피복, 오링 등 다양한 제품에 폭넓게 적용되고 있다³⁻⁷⁾. 기존의 석유기반 EPDM은 제조 공정 시 이산화탄소의 배출이 다량으로 발생하여 환경오염을 초래한다. 반면 사탕수수(Sugarcane)에서 추출한 Ethylene으로 제조한 바이오매스 EPDM은 석유 기반 EPDM 제조 공정 대비 에너지소비량과 탄소배출량을 현저히 감소시킬 수 있으며 유사한 물리적, 열적 특성을 나타낸다. 또한 이산화탄소 발자국과 화석자원의 의존성을 낮출 수 있어 친환경적인 재료로 사용될 수 있다⁸⁾.

한편 고무를 포함하는 폴리머의 기계적 강도인 인장강도, 모듈러스, 인열강도, 파열강도 등을 개선하기 위한 목적으로 파우더 형태의 보강제(Filler)를 첨가하여 사용한다. 고무에 대표적으로 사용되는 보강제는 카본블랙(Carbon black), 실리카(Silica), 탄산칼슘(CaCO₃), Talc 등이 있으며 기재 고무 및 최종 제품에 따라 선택하여 사용된다⁹⁾.

보강제는 폴리머 사슬 사이로 분산되어 외부로부터 받는 힘에 의해 사슬의 움직임을 억제하고 사슬이 늘어나는 것을 막음으로써 결과적으로 모듈러스의 상승으로 인해 보강효과를 나타낸다^{10,11)}. 또한 폴리머 사슬과 보강제가 물리적 혹은 화학적인 결합이 이루어지면 보강효과가 커지며 보강제의 구조, 표면적, 적정함량에 따라 보강효과가 달라진다¹²⁻¹⁴⁾. 카본블랙은 고무의 보강제로 가장 많이 사용되지만 제조 공정에서 온실가스 배출 등의 환경오염을 야기시키며 컴파운딩 작업공정에서도 다량의 분진을 발생시킨다. 또한 대표적인 보강제 중에 하나인 실리카는 실리카 표면의 실라놀 그룹의 강한 극성으로 인해 분산성이 좋지 않으며 장기간 피부에 맞닿는 소재에 적용하면 피부에 자극을 일으키는 문제점이 있다¹⁵⁻¹⁸⁾.

카본블랙과 실리카와 같은 보강제를 대체하여 친환경적이며 자연에서 추출한 다양한 Bio based filler가 사용되고 있다. 그 중에서 Oyster shell(굴 패각)은 우리나라에서만 연간 발생량이 30만톤이며 많은 처리비용이 발생하여 해안에 방치되고 있는데

이는 토양 및 수질 오염과 악취 등을 발생시켜 환경오염을 유발한다¹⁹⁾. 버려지는 Oyster shell을 재활용하기 위한 연구들이 진행중이며 Oyster shell은 건축 소재, 생석회 제조, 비료 등 다양한 산업에 접목하고 있다. Oyster shell의 주요 성분은 CaCO₃가 96%이며, 무기물과 유기물, 수분이 나머지 함량을 차지하고 있다^{20,21)}. 기존의 CaCO₃를 제조하기 위해서는 탄산가스화합공정으로 석회석을 소성하여 생석회로 만든 다음 CO₂를 주입한 후 탈수 및 건조를 통해 생산되는데 생산공정에서 다량의 CO₂가 발생하고 700°C 이상의 열을 가하는 등 제조공정이 단순하지 않다. 하지만 Oyster shell의 경우 수거 후 단순 분쇄를 통해 CaCO₃와 유사한 파우더 형태로 생산할 수 있는 장점이 있다^{22,23)}.

Oyster shell의 주성분인 CaCO₃는 극성이며 hydrophilic한 성질을 가져 높은 free surface energy를 나타내는데 EPDM과 같은 비극성 폴리머 매트릭스와 상용성이 저하되어 CaCO₃끼리 agglomeration(응집)되어 분산성이 떨어진다. 즉 매트릭스-필러 계면사이에 void를 형성하여 최종 제품의 물성 저하를 초래한다^{24,25)}. 상용성을 개선하기 위해 CaCO₃의 표면이나 폴리머 매트릭스를 개질하기위해 coupling agent를 도입해야 한다. 다양한 커플링제가 존재하지만 그중에서 Lanthanum chloride(LaCl₃)는 희토류 원소를 포함하는 커플링제이며 경제적이면서 재료의 stiffness, flowability, dimensional stability를 제공한다^{26,27)}.

이에 본 연구에서는 기존 해양용 슈트에서 사용되는 네오프렌을 대체하여 자연에서 추출한 Bio-EPDM을 기재로 하고 Bio based filler인 Oyster shell을 보강제로 적용하였고 Bio-EPDM 기재와 Oyster shell의 상용성 개선을 위한 희토류 원소를 포함하는 LaCl₃ 커플링제를 도입하여 Bio-EPDM /Oyster shell 발포체의 내염수성 및 기계적 특성에 관한 연구를 진행하였다.

Table 1. Formulation of Bio-EPDM/Oyster shell foams

	EO-1	EO-2	EO-3	EO-4	EO-5	EO-6	EO-7
EPDM (Keltan 6950C)	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	2	2	2	2	2	2	2
St/A	1	1	1	1	1	1	1
Processing oil	10	10	10	10	10	10	10
Dicumyl peroxide (99%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
CaCO ₃	-	10	-	-	-	-	-
Oyster shell powder	-	-	10	10	10	10	10
Coupling agent (LaCl ₃)	-	-	-	1.0	2.0	3.0	4.0
OBSH				Variable			

Table 2. Processing of Bio-EPDM/Oyster shell foams

Mixing	Kneader	Initial temperature (°C)	30
		Final temperature (°C)	80
		Time (min)	10
	Roll-mill	Temperature (°C)	25
		Time (min)	3
Cure and foaming	Press	Temperature (°C)	155
		Time (min)	10

2. 실험

2.1 Materials

Bio-EPDM은 LANXESS에서 제조한 Keltan ECO 6950C (Mooney viscosity : 65MU at 125°C, C₂ : 48wt%, ENB : 9wt%)를 사용하였다. Hanil chemical 제품의 산화아연(ZnO), LG Household and Health care社의 Stearic acid(ELOFAD PH100)을 사용하였다. Processing oil은 대정화금에서 제조한 대두에서 추출한 식물성 친환경 가소제인 Soybean oil을 사용하였고 Bio-EPDM을 가교시키기 위한 가교제로 Akzonobel社의 Dicumyl peroxide(DCP, 99%)를 사용하였다.

Bio-EPDM의 발포제는 (주)금양의 4,4'-Oxydibenzenesulfonyl Hydrazide(OBSH, Decomposition temperature: 158 ~ 163°C)를 사용하였으며, 보강제 Calcium carbonate(CaCO₃)는 (주)유진실업, Oyster shell은 본초명가에서 제조되는 제품을 사용하였다. 그리고 기재 EPDM과 Oyster shell의 coupling agent로는 Sigma Aldrich에서 판매하고 있는 희토류 원소를 포함한 LaCl₃(Lanthanum chloride)를 사용하였다.

2.2 Preparation of Bio-EPDM/Oyster shell foam

Bio-EPDM/Oyster shell 발포체를 제조하기 위하여 밀폐식 혼합기(Kneader, Moriyama)를 사용하였으며 속도 30rpm, 챔버 초기 온도 30°C에서 최종온도 80°C로 설정하였다. 가교제와 발포제는 스코치 및 발포제의 조기 분해를 방지하기 위해 open roll(Two roll-mill)을 통해 3분 동안 약품을 분산시켰다. 해양용 발포 슈트의 비중대인 0.2g/cm³을 맞추기 위하여 발포제를 조절하여 동일 비중대에서 특성을 비교하였다.

Bio-EPDM/Oyster shell 복합체의 배합조성은 Table 1에 나타내었다. Bio-EPDM 배합물을 평판식 유압프레스를 사용하여 동일 조건인 155°C에서 10분간 가교 및 발포를 시켜 시편을 성형하였다. 보강제를 첨가하지 않은 Reference와 CaCO₃, Oyster shell powder 동일 함량일 때 비교하였고 coupling agent인 LaCl₃의 함량에 따라 배합설계를 하였다.

2.3 Cure characterization and Mooney viscosity

Bio-EPDM의 가교 특성은 ODR(Oscillating Disk Rheometer, Curelaster W, JSR, Japan)을 사용하여 최대 토크(M_H), 최소 토크(M_L), △토크(M_H-M_L)를 확인하였다. 또한 Bio-EPDM 컴파운드의 점도 특성을 확인하기 위해 무니점도계(Mooney viscometer, Daekyoung engineering, DMC-200C, Korea)를 사용하여 KS M ISO 289-1 규격에 준하여 측정하였다. 측정 조건은 100 ± 0.5°C에서 1분간 예열 후 4분간 ML(1+4)를 측정하였다.

2.4 Mechanical properties

Bio-EPDM 발포체의 경도는 KS M 6660에 준하여 스프링식 경도계(C type)로 5회 측정 후 평균값을 나타내었다. 인장강도 및 파단신율은 KS M ISO 1798 시험편 규격에 준하여 아령형 인장시험편을 제작하였고 인열강도는 KS M 6518 규격을 참고하여 측정하였다. 인장시험기(UTM, Daekyung Engineering Co., LTD, Korea)를 사용하여 상온에서 500mm/min의 속도로 측정하였으며 5개의 시편을 이용하여 최대치와 최소치를 제외한 3개의 평균값을 표시하였다.

2.5 Degree of volume change and Compression set at low temperature

Bio-EPDM 발포체의 내염수 특성을 평가하기 위해 바닷물의 염도 및 온도와 유사한 환경에서 내염수성을 평가하였다. 7% NaCl 수용액에 고무시편을 침지하여 4°C 저온챔버에 넣어 4일 후 체적변화율을 측정하였고 다음과 같은 식(1)으로 고무시편의 체적변화율을 계산하였다.

$$\text{Degree of volume change (\%)} = 100 \times (S_1 - S_0) / S_0 \quad (1)$$

where,

S₀ : Specific gravity of rubber before immersion in NaCl solution

S₁ : Specific gravity of rubber after immersion in NaCl solution

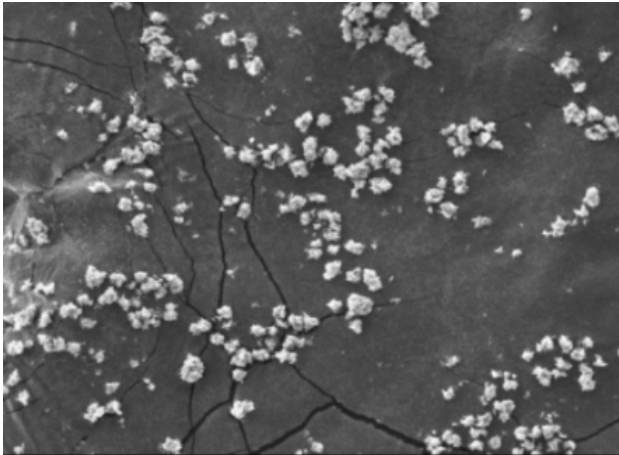


Figure 1. SEM image of CaCO₃.

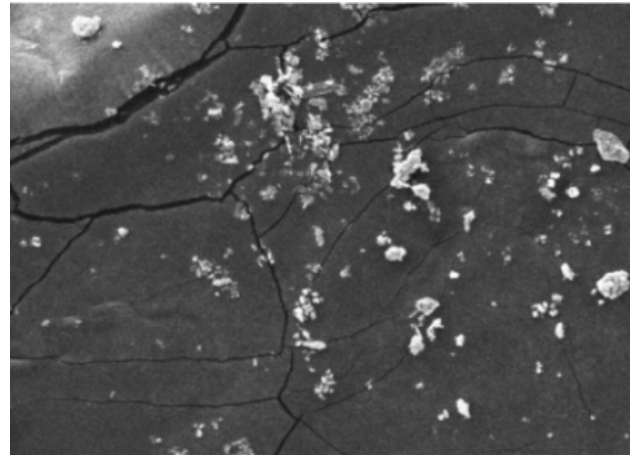


Figure 2. SEM image of Oyster shell.

또한 침지후의 경도, 인장강도 및 파단신율을 측정하여 내염수 시험 후의 기계적 물성을 평가하였다.

저온에서 고무의 회복력을 평가하기 위해 영구압축줄음률을 측정하였다. KSM ISO 815 규격을 참고하여 지름 29.0 mm, 두께 12.7mm인 시험편을 제조하여 50% 압축후 4°C 저온챔버에 넣은 후 6시간 후 꺼내어 30분 뒤 회복되는 두께를 측정하였고 다음과 같은 식(2)으로 계산하였다.

$$\text{Compression set (\%)} = 100 \times (T_1 - T_0) / T_0 \quad (2)$$

where,

T₁ : Initial thickness

T₀ : Final thickness

체적변화율시편과 C/set 시편은 배합당 3개씩 준비하여 실험을 진행하였다.

2.6 Glass transition temperature

Bio-EPDM의 저온특성을 확인하기 위해 DSC(Differential scanning calorimetry, TA instruments, Q-100, USA)를 사용하여 Bio-EPDM의 유리전이온도를 측정하였다.

2.7 SEM image

Bio-EPDM/Oyster shell 발포체의 발포셀 구조를 평가하기 위해 FE-SEM(Jeol, JSM-6701F, Japan)을 통한 측정을 하였고 배합에 따른 발포셀의 형상을 확인하였다. 또한 인장강도 및 신장률 측정 후의 샘플의 파단면을 분석하였다.

Table 3. Mooney viscosity and cure properties for Bio-EPDM

	EO-1	EO-2	EO-3	EO-4	EO-5	EO-6	EO-7
Mooney viscosity [ML1+4(100°C), cP]	50.3	57.5	52.1	54.5	57.7	59.4	58.1
Maximum torque (dN-m)	1.22	1.90	1.44	1.62	1.65	1.85	1.61
Minimum torque (dN-m)	0.87	1.08	0.83	0.84	0.92	0.97	0.92
ΔM (M _H -M _L)	0.35	0.82	0.60	0.80	0.74	0.88	0.70
Tc10 (min)	4.51	5.60	5.82	4.73	4.14	3.95	3.82
Tc90 (min)	18.00	22.47	24.82	24.27	20.92	20.07	19.30

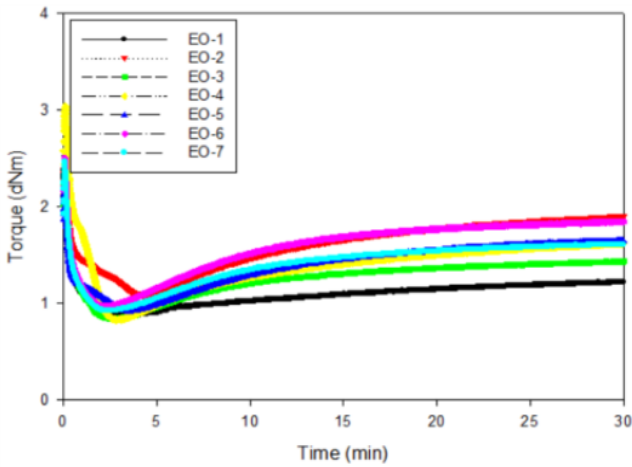


Figure 3. Cure of Bio-EPDM foam.

3. 결과 및 고찰

3.1 Particle size of CaCO₃ and Oyster shell

CaCO₃와 Oyster shell의 입자크기를 확인하기 위해 SEM image(배율 : 500)를 Figure 1과 Figure 2에 나타내었고 각각의 크기와 분포도를 확인하였다. CaCO₃는 5 ~ 10µm로 균일한 분포를 가졌지만, Oyster shell powder는 해양에서 수거한 Oyster shell은 물리적인 분쇄를 통해 제조되기 때문에 3 ~ 20 µm 넓은 분포도를 나타내었다.

3.2 Mooney viscosity and Cure characterization

Bio-EPDM 발포체의 CaCO₃와 Oyster shell/커플링제 함량에 따른 무늬점도 및 가교특성을 Figure 3과 Table 3에 나타

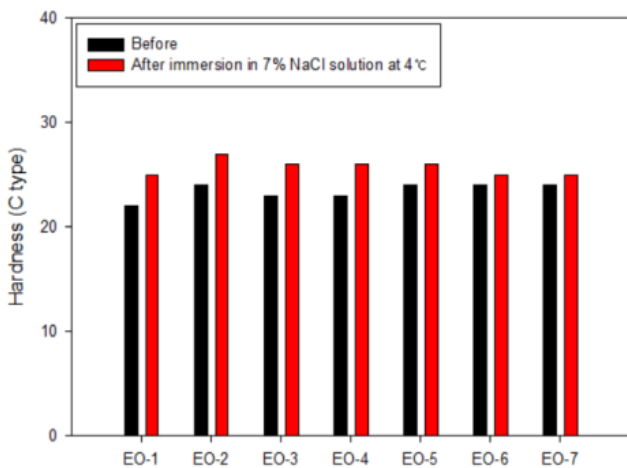


Figure 4. Hardness before and after immersion in NaCl solution for 4 days.

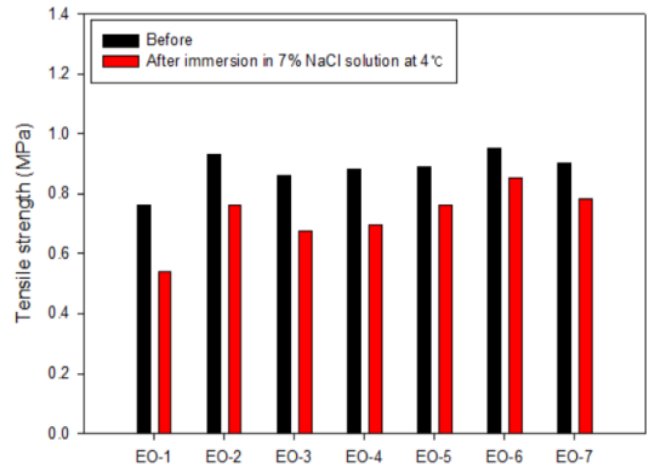


Figure 5. Tensile strength before and after immersion in NaCl solution for 4 days.

내었다. 일반적으로 보강성 filler는 고무컴파운드의 점도를 높이며 Oyster shell은 약 96%의 CaCO₃와 4%의 유기물과 무기물을 포함한다. CaCO₃와 Oyster shell을 동일 함량 적용하였을 경우 순도가 높은 CaCO₃가 고무 컴파운드의 무늬점도를 더 높이며, Oyster shell 4%의 유기물 및 무기물이 고무 컴파운드내 이물질로 작용하여 무늬점도가 다소 더 낮은 것을 확인할 수 있다. Oyster shell에서 커플링제가 증가하면 가교토크가 높아지면서 4phr부터는 다시 감소하는 경향을 보였다. 기재 고무인 Bio-EPDM은 Hydrophobic한 특성을 가지며 Oyster shell의 CaCO₃는 Hydrophilic한 특성을 가져 두 재료는 낮은 interaction을 가진다. LaCl₃와 같은 커플링제를 도입하면 두 재료의 “다리” 역할을 하여 결합력을 높인다. LaCl₃와 같은 희토류 원소를 포함하는 rare earth coupling agent는 특수한

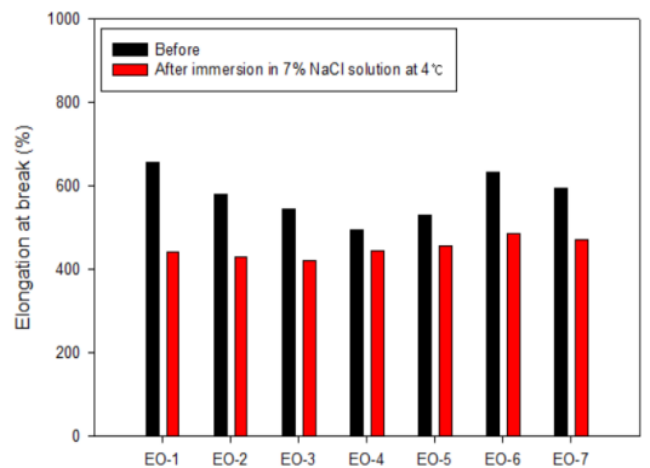


Figure 6. Elongation at break before and after immersion in NaCl solution for 4 days.

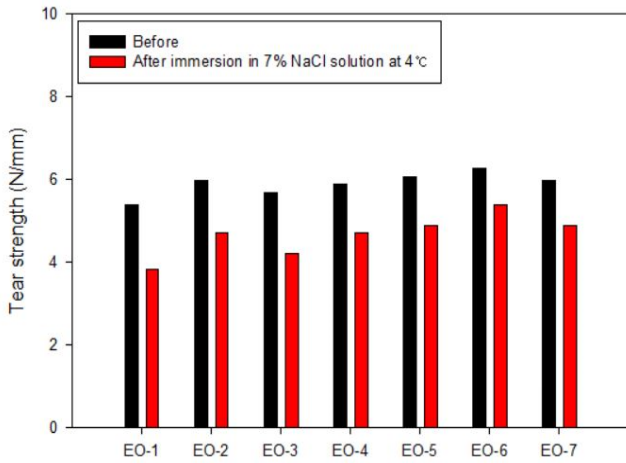


Figure 7. Tear strength before and after immersion in NaCl solution for 4 days.

4f 전자궤도(electronic orbit)를 가지고 있어 이온결합(Ionic bond)과 공유결합(Covalent)을 동시에 형성하여 이온결합은 Oyster shell과 결합하고 공유결합은 고분자 사슬과 연결될 수 있다²⁸⁾. 또한 매우 강한 유도효과(Inductive effect)를 제공하여 폴리머의 특성을 향상시키고 CaCO₃의 산소원자(O, O-)나 탄소원자(C)와 배위 공유 결합(Coordinate covalent bond)을 한다. 즉 LaCl₃는 Oyster shell의 표면에 코팅되어 감싸져 표면이 반응성 높게 개질되어 기재 고무인 EPDM과의 화학적 결합을 제공한다²⁹⁾. 실험을 통해 도출된 결과 LaCl₃ 3phr이 최적의 함량이었으며, 4phr부터는 가교토크가 오히려 감소하는 결과를 보였다. 이는 미반응 LaCl₃가 고무 컴파운드내에 물리적인 흡수를 통해 LaCl₃끼리 multilayer를 형성하여 분자내 Lubricant effect를 발생시켜 가교토크 및 무늬점도가 낮아지는 결과를 나타내었다. 즉 미반응 LaCl₃의 multilayer는 고분

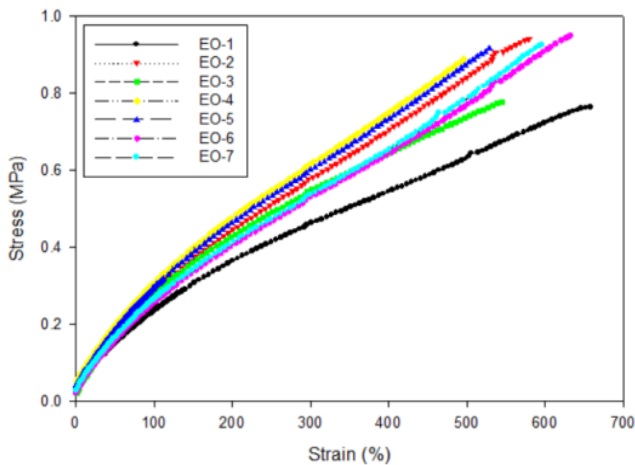


Figure 8. Stress-strain curve of Bio-EPDM foams.

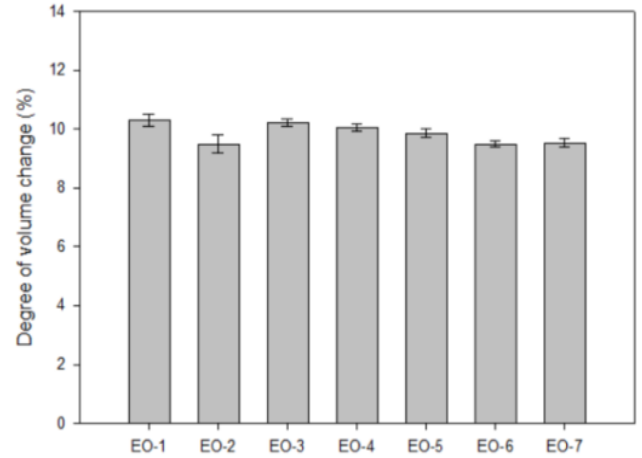


Figure 9. Degree of volume change after immersion in NaCl solution for 4 days.

자 사슬간 결합을 저해하며 사슬간 유동성을 향상시키기 때문에 가교토크가 낮아지며 무늬점도가 다시 감소하는 결과를 나타내었다.

3.3 Mechanical properties

내염수 침지 전과 후의 경도, 인장강도, 파단신율 및 인열강도를 Figure 4 ~ Figure 8에 나타내었다.

CaCO₃와 Oyster shell의 첨가되면 기계적 물성이 증가하였지만 CaCO₃와 Oyster shell을 동일함량 투입 시 CaCO₃의 기계적 강도가 더 우수하였다. 하지만 Oyster shell의 커플링제인 LaCl₃를 적용하였을 경우 3phr시 CaCO₃보다 더 우수한 기계적 강도를 나타내었다.

커플링제는 Oyster shell 표면에 코팅되어 Rubber matrix 내의 젖음성(wettability)과 분산성을 높일 뿐만 아니라 Bio-

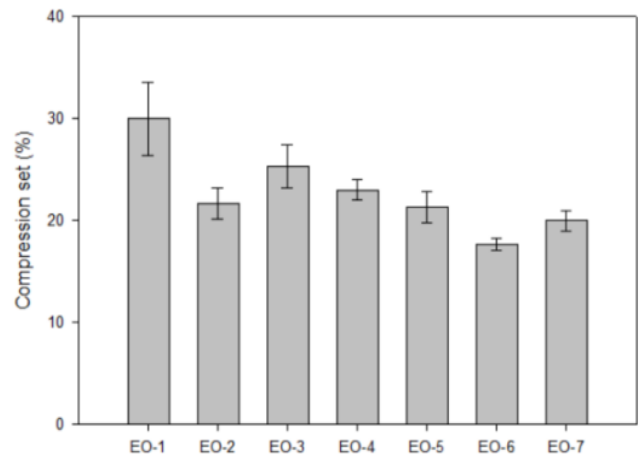


Figure 10. Compression set at low temperature (4°C).

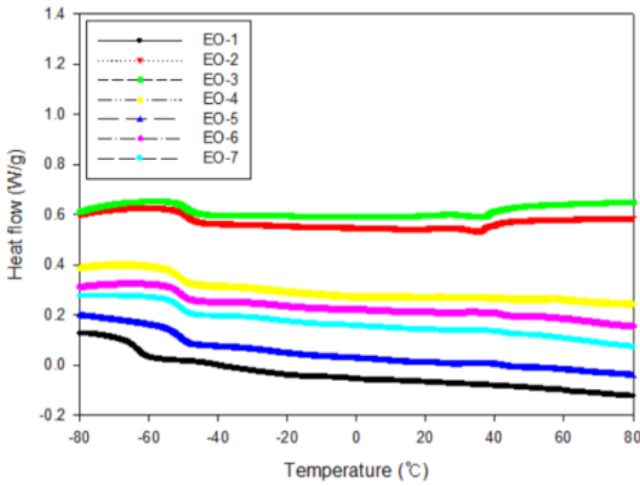


Figure 11. DSC curve of Bio-EPDM/Oyster shell foams.

EPDM과 Oyster shell사이의 계면 특성을 개선시켜 Oyster shell의 자체적인 응집(aggregation)을 감소시켰다. LaCl₃ 3phr 적용시 Reference에 비해 인장강도는 0.19MPa, 인열강도는 0.9N/mm 증가하였으며, CaCO₃보다도 더 높은 기계적 강도를 나타내었다. 또한 내염수 전후의 기계적 강도 변화율을 확인하였을 때 LaCl₃ 적용 시 변화가 더 적은 결과를 보였다.

3.4 Degree of volume change and Compression set at low temperature

Bio-EPDM 발포체의 내염수 후 시편의 체적변화율과 저온환경에서의 영구압축줄음률을 Figure 9와 Figure 10에 나타냈다. CaCO₃의 물과의 용해도는 0.013g/L(25°C)로 낮으며 물에 녹지않는 소수성인 특징을 가진다. 내염수후 체적변화율은

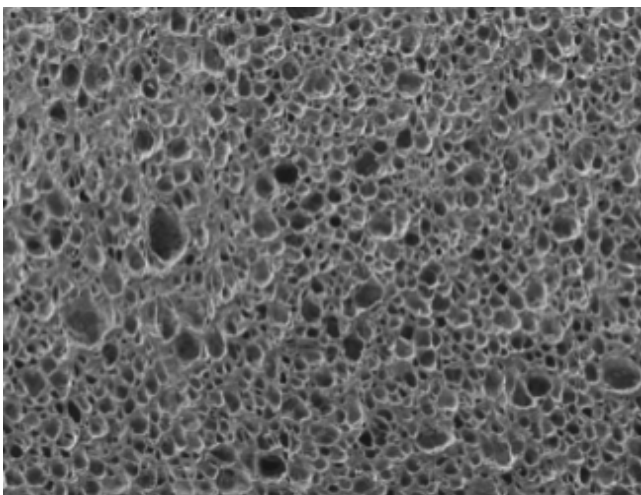


Figure 12. EO-1 (Reference).

Table 4. Glass transition temperature of Bio-EPDM/Oyster shell foams

Glass transition temperature (°C)	
EO-1	-53.8
EO-2	-50.0
EO-3	-50.2
EO-4	-50.1
EO-5	-49.5
EO-6	-49.1
EO-7	-49.3

Oyster shell을 첨가한 Bio-EPDM 발포체는 Reference에 비해 낮아지긴 했지만 차이는 크지 않았다.

저온 영구압축줄음률은 바닷물 온도와 유사한 4°C에서 Bio-EPDM 발포체의 지속적인 압력을 가한 뒤 복원되는 정도를 측정하였다. 발포체에서 영구압축 거동은 다공성, 발포셀의 크기 및 구조, 셀의 개수 등에 영향이 있으며 제품의 보강 특성과 앞서 설명한 가교밀도와도 관련이 있다. EO-6이 저온 영구압축줄음률이 가장 낮은 결과를 보였으며 이는 가교밀도의 영향으로 판단된다.

3.5 Glass transition temperature

Bio-EPDM 발포체의 유리전이온도(Tg)를 DSC를 통해 분석하여 Figure 11과 Table 4에 나타내었다.

고무의 저온 특성은 고분자의 유리전이온도(Tg)와 관련이 있

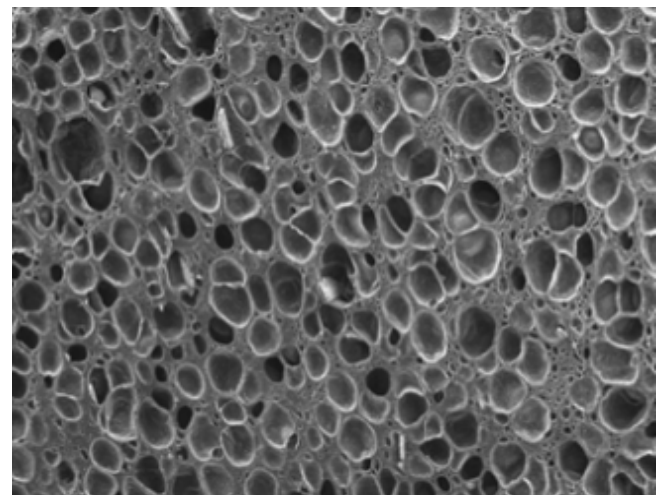


Figure 13. EO-2 (CaCO₃).

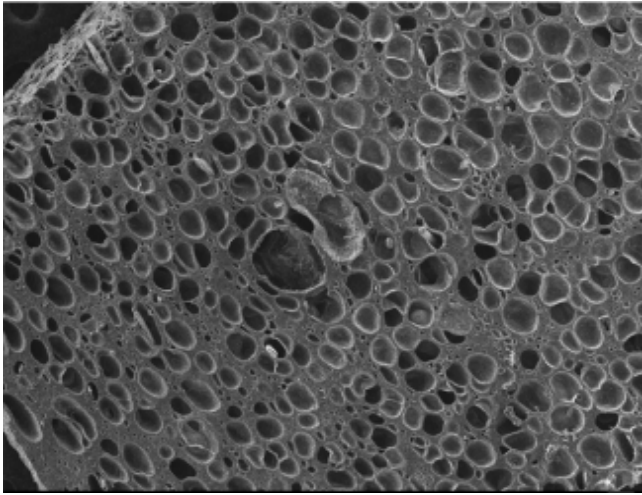


Figure 14. EO-3 (Oyster shell).

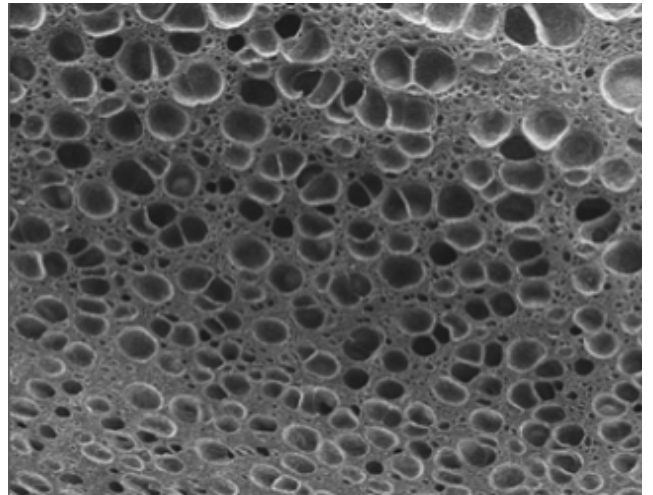


Figure 15. EO-6 (Oyster shell/LaCl₃).

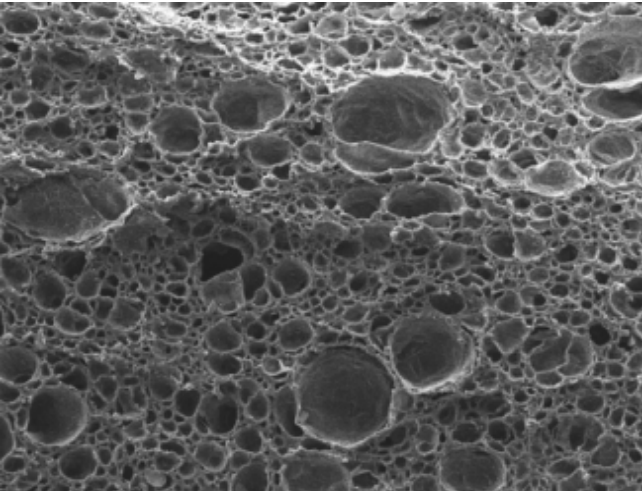


Figure 16. EO-1 (Reference).

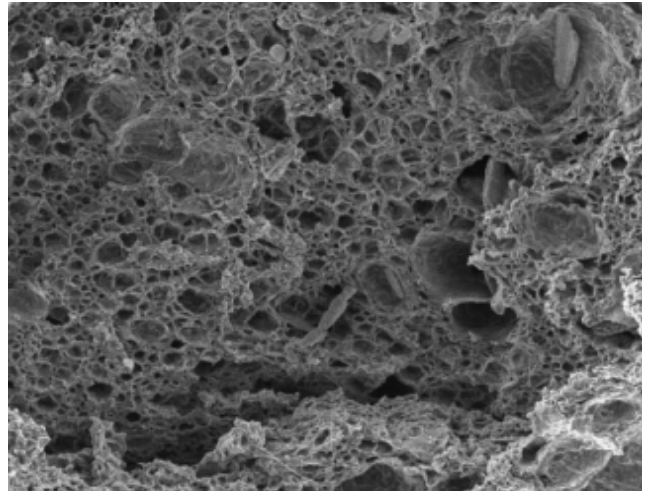


Figure 17. EO-2 (CaCO₃).

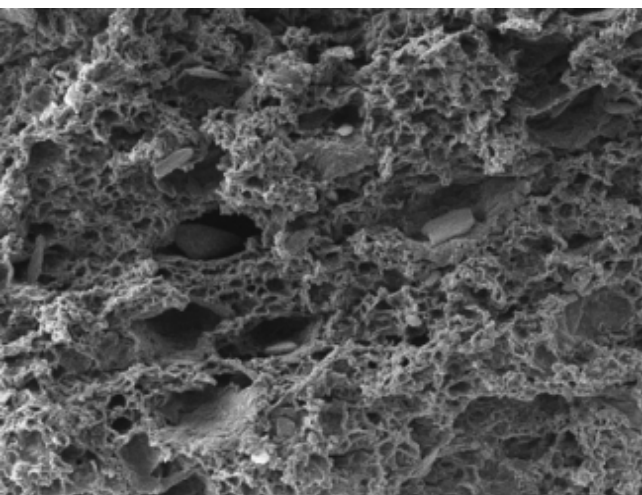


Figure 18. EO-3 (Oyster shell).

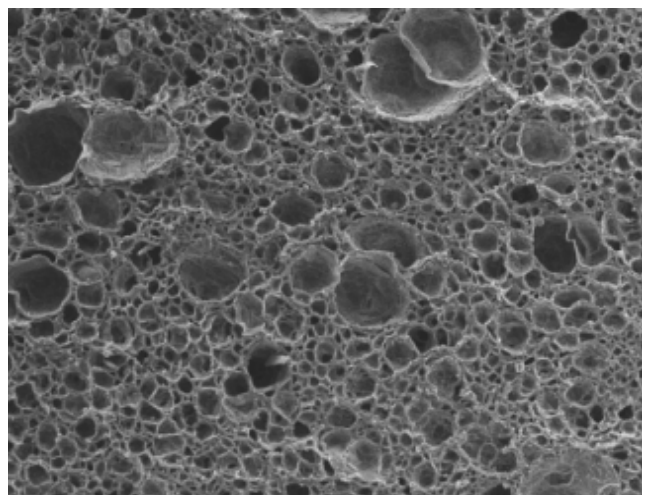


Figure 19. EO-6 (Oyster shell/LaCl₃).

으며 특정 온도범위에서 분자내 사슬간 segmental motion ceases가 발생하는데 이 때의 온도를 Tg로 정의한다. Tg 이상에서는 고무는 탄성체의 역할을 하지만 Tg보다 낮은 온도에서는 탄성체의 성질을 잃게되어 딱딱한 경질상태의 플라스틱화 현상을 보인다³⁰⁾.

따라서 고무의 저온 특성 및 내한성은 고무의 Tg와 밀접한 관련이 있다. CaCO₃ 및 Oyster shell 첨가시 Bio-EPDM 발포체의 유리전이온도가 3~4°C 높아지는 결과를 보였으며 보강제가 Bio-EPDM matrix내 분산되어 사슬의 Free volume(자유체적)이 감소하고 분자 사슬간 유동성이 억제되어 유리전이온도가 상승한 것으로 판단된다. 앞서 서술한 내염수 후 체적변화율과 저온 영구압축축출음률의 결과를 봤을 때 유리전이온도가 상승하더라도 해양용 슈트의 내한성에는 큰 영향을 주진 않을 것이라고 판단된다.

3.6 SEM image

Bio-EPDM 발포체의 보강제에 따른 발포셀의 형상을 확인하기 위해 SEM image를 분석하여 Figure 12 ~ Figure 15에 나타냈다. Reference에 비해 CaCO₃와 Oyster shell의 발포셀 크기가 커지면서 균일해지는 경향을 보였으며 상대적으로 Cell room이 두꺼워지는 결과를 나타내었다. Filler가 rubber matrix에 균일하게 분산되어 있으면 점도가 높아져 발포가스가 빠져나가는 것을 억제하기 때문에 Cell의 크기가 커지는 것으로 판단된다. 반면 filler와 rubber matrix사이의 계면특성이 낮으면 발포셀의 성장이 어려워 상대적으로 작은 발포셀이 형성되는 것을 확인하였다. 또한 LaCl₃ 적용 시 독립된 발포 cell wall안에 Oyster shell이 박혀있어 보강성이 증대하는 것으로 판단된다.

Bio-EPDM 발포체의 인장강도 및 신장률 측정 후 파단면을 SEM image를 통해 분석하여 Figure 16~Figure 19에 나타내었다. CaCO₃와 Oyster shell이 첨가된 Bio-EPDM 발포체의 단면은 파단시 불규칙하며 거친 단면을 관찰할 수 있었고, 특히 Oyster shell의 경우 입자가 박혀 있었지만 LaCl₃ 적용 시 Reference와 유사한 파단면을 보였으며 이를 통해 LaCl₃가 EPDM과 Oyster shell간의 coupling agent의 역할을 한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 사탕수수에서 추출한 Bio-EPDM기반에 Oyster shell을 적용하여 해양용 슈트에 사용되는 친환경 발포체를 제조하였다. 또한 Bio-EPDM과 Oyster shell의 상용성을 개선하기 위해 희토류 원소를 포함하는 Lanthanum chloride(LaCl₃)를 상용화제로 사용하여 함량별로 첨가하여 실험을 진행하였다. Bio-EPDM 컴파운드의 가교 특성과 무늬점도를 확인하였고 기계적 물성인 경도, 인장강도, 파단신율, 인열강도를 평가하였다. 또한 내염수 전후의 체적변화율과 저온에서의 특성을 확인하기 위해 영구압축축출음률을 평가하였으며 DSC 분석을 통한 Bio-EPDM

의 유리전이온도를 확인하였다. 그리고 SEM image를 통해 Bio-EPDM 발포체의 셀 형상을 확인하였다. CaCO₃와 Oyster shell의 동일함량 사용 시 CaCO₃의 가교토크와 기계적 물성도 더 높았지만, Oyster shell에 커플링제인 LaCl₃를 적용하였을 경우, 인장강도는 1.9MPa, 인열강도는 0.9N/mm 증가하여 기계적 물성이 개선되는 효과를 보였다. LaCl₃ 함량에 따른 실험을 하였을 때 3phr에서 가장 최적의 함량임을 확인하였고 4phr부터는 Lubricant effect가 발생하여 오히려 물성이 저하되었다. 또한 내염수 전후 기계적 물성변화도 개선되었으며, 체적변화율도 다소 낮아졌고 결과적으로 Oyster shell에 Earth coupling agent를 적용하면 CaCO₃보다 더 좋은 결과를 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 해양산업수요기반기술개발사업(과제번호:20200215)으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. J. M. Kim, A Study on the Visual Image of Windsurfing Suits, *J. Korean Soc. Cloth. Ind.*, **14**(5), 713(2012).
2. H. L. Kim and S. H. Lee, Characterization and Manufacturing of Neoprene Fabrics Coated with CNF/PVDF-HFP Nanoweb, *Text. Sci. Eng.*, **53**(2), 109(2016).
3. R. R. Babu, N. K. Singha, and K. Naskar, Dynamically Vulcanized Blends of Polypropylene and Ethylene Octene Copolymer: Influence of Various Coagents on Thermal and Rheological Characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, **117**(3), 1578(2010).
4. P. S. Ravishankar, Treatise on EPDM, *Rubber Chemistry and Technology*, **85**(3), 327(2012).
5. H. Moustafa and N. A. Darwish, Effect of Different Types and Loadings of Modified Nanoclay on Mechanical Properties and Adhesion Strength of EPDM-g-MAH/nylon 66 Systems, *Int. J. Adhes.*, **61**, 15(2015).
6. T. Özdemir, I. K. Akbay, H. Uzun, and I. A. Reyhancan, Neutron Shielding of EPDM Rubber with Boric Acid: Mechanical, Thermal Properties and Neutron Absorption Tests, *Prog. Nucl. Energy*, **89**, 102(2016).
7. W. Kim, A. Argento, C. Flanigan, and D. F. Mielewski, Effects of Soy-based Oils on the Tensile Behavior of EPDM Rubber, *Polym. Test*, **46**, 33(2015).
8. M. Duin, P. Hough, J. Kersjes, M. Urk, M. M. A. Grima, and N. Aar, "Bio-Based EPDM Rubber and Sustainable EPDM", CRC Press(1st Edition), USA, p.36, 2017.
9. J. L. Leblanc, Rubber-filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds, *Prog. Polym. Sci.*, **27**,

- 627(2002).
10. Y. Fukahori, Generalized Concept of the Reinforcement Ofelastomers, Part 1: Carbon Black Reinforcement of Rubbers, *Rubber Chem. Technol.*, **80**, 701(2007).
 11. A. I. Medalia, Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 437(1978).
 12. D. C. Edwards, Review: Polymer Filler Interactions in Rubber Reinforcement, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4175(1990).
 13. S. Wolff, Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325(1996).
 14. M. J. Wang, Effect of Polymer-filler and Filler-filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520(1998).
 15. W. Du, J. Liu, and Y. Wang, Polyurethane Encapsulated Carbon Black Particles and Enhanced Properties of Water Polyurethane Composite Films, *Prog. Org. Coat.*, **97**, 146 (2016).
 16. I. Burmistrov and N. Gorshkov, Improvement of Carbon Black based Polymer Composite Electrical Conductivity with Additions of MWCNT, *Compos Sci. Technol.*, **129**, 79(2016).
 17. World Health Organization International Agency for Research on Cancer, "IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc", IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, Vol. 93, p.1, 2010.
 18. E. D. Kuempel and T. Sorahan, "Carbon Black In: Schulte PA(ed) Identification of Research Needs to Resolve the Carcinogenicity of High-priority IARC Carcinogens", International Agency for Research on Cancer, Lyon, pp.61-72, 2010.
 19. A. Y. M. Lin, M. A. Meyers, and K. S. Vecchio, Mechanical Properties and Structure of Strombus Gigas, Tridacna Gigas, and Haliotis Rufescens Sea Shells: A Comparative Study, *Materials Science and Engineering: C*, **26**, 1380(2006).
 20. G. L. Yoon, B. T. Kim, B. O. Kim, and S. H. Han, Chemical-mechanical Characteristics of Crushed Oyster-shell, *Waste Management*, **23**, 825(2003).
 21. Center for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health Education and Information Division, "Occupational Safety and Health Guideline for Calcium Carbonate", US Department of Health and Human Services, Washington DC, p.1, 1995.
 22. K. T. Park, Effects of Calcination Temperature on Morphological and Crystallographic Properties of Oyster Shell as Biocidal Agent, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **18**, 302(2021).
 23. K. H. Nam, Residual Stress Behavior and Physical Properties of Transparent Polyimide/surface-modified CaCO₃ Nanocomposite Films, *Macromolecular Research*, **22**, 669(2014).
 24. P. Y. Kuo, S. Y. Wang, H. C. Hsueh, and M. J. Tsai, Effects of Materials Compositions on the Mechanical Properties of Wood-plastic Composites Manufactured by Injection Molding, *Mater. Design.*, **30**, 3489(2009).
 25. C. G. Guo and Q. W. Wang, Influence of m-isopropenyl- α , α -dimethylbenzyl isocyanate Grafted Polypropylene on the Interfacial Interaction of Wood-flour/polypropylene Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3080(2008).
 26. Z. W. Xu and Y. D. Huang, Surface Characteristics of Rare Earth treated Carbon Fibers and Interfacial Properties of Composites, *Rare Earth.*, **25**, 462(2007).
 27. J. C. Feng, M. C. Chen, and Z. T. Huang, Assessment of Efficacy of Trivalent Lanthanum Complex as Surface Modifier of Calcium Carbonate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1339(2001).
 28. D. J. Wilson, A Nd-carboxylate Catalyst for the Polymerization of 1, 3-butadiene: The Effect of Alkylaluminums and Alkylaluminum Chlorides, *Polym. Sci.*, **33**, 2505(1995).
 29. J. Li and X. H. Cheng, Effect of Rare Earth Solution on Mechanical and Tribological Properties of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Polyimide Composite, *Tribology Letters*, **25**, 207(2007).
 30. J. Aengeneyndt and W. Kesternich, A New Method for Determining the Resistance of Soft-Rubber Products to Low Temperatures, *Rubber Chem. Technol.*, **18**, 401(1945).

Authors

-
- 서은호 한국신발피혁연구원 주임연구원
 임성욱 한국신발피혁연구원 책임연구원
 박경순 ㈜텍스밀 소장
 박은영 한국신발피혁연구원 책임연구원